
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
СТАНДАРТ
РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р
201

*(Проект,
первая редак-
ция)*

ПОПУТНЫЙ НЕФТЯНОЙ ГАЗ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА
МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Часть 2

Методика определения серосодержащих соединений
с использованием пламенно-фотометрического детектора

Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его принятия

Москва
Стандартинформ
201

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Публичным акционерным обществом «Газпром» и Обществом с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий» – Газпром ВНИИГАЗ» (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 52 «Природный и сжиженные газы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 201 г. №

4 Настоящий стандарт разработан с учетом основных нормативных положений стандарта Международной организации по стандартизации ИСО 19739:2004 «Газ природный. Определение содержания соединений серы с использованием газовой хроматографии» (ISO 19739:2004 «Natural gas – Determination of sulfur compounds using gas chromatography», NEQ)

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0–2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования - на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (www.gost.ru)

Стандартинформ, 201

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения национального органа Российской Федерации по стандартизации.

Содержание

1 Область применения.....	
2 Нормативные ссылки.....	
3 Термины и определения.....	
4 Обозначения	
5 Метод измерений.....	
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды.....	
7 Требования к квалификации персонала.....	
8 Отбор проб.....	
9 Общие условия выполнения измерений.....	
10 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы.....	
11 Подготовка к выполнению измерений.....	
12 Градуировка хроматографа.....	
13 Проведение измерений.....	
14 Обработка результатов измерений.....	
15 Метрологические характеристики.....	
16 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории.....	
17 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.....	
Приложение А (справочное) Химические формулы, молярные массы и температуры кипения ряда серосодержащих соединений.	
Библиография.....	

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ПОПУТНЫЙ НЕФТЯНОЙ ГАЗ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕТОДОМ
ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Часть 2

**Методика определения серосодержащих соединений
с использованием пламенно-фотометрического детектора**

Associated oil gas. Determination of composition by gas chromatography.
Part 2. Determination of sulfur compounds using flame photometric detector

Дата введения – – –

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на попутный нефтяной газ и устанавливает методику измерений массовой доли индивидуальных легко- и среднетучих серосодержащих соединений (ССС) (сероводорода, сероуглерода, меркаптанов C₁-C₄, алкилсульфидов, алкилдисульфидов, тетрагидротиофена, тиофена и его производных, бензотиофена) методом газовой хроматографии в диапазонах, приведенных в таблице 1.

1.2 Методика измерений предназначена для применения в аналитических (испытательных) лабораториях и на узлах измерения количества газа нефте- и газодобывающих, газоперерабатывающих предприятий и организаций, контролирующих физико-химические показатели качества попутного нефтяного газа.

Т а б л и ц а 1 – Диапазоны массовой доли компонентов, определяемых в попутном нефтяном газе

Наименование компонента	Диапазон массовой доли, %
Сероводород	0,0002 – 0,100
Серооксид углерода	0,0002 – 0,050
Метилмеркаптан	
Этилмеркаптан	
Диметилсульфид	
Сероуглерод	
Изопропилмеркаптан	
<i>n</i> -Пропилмеркаптан	
2-Метил-2-пропилмеркаптан	
2-Метил-1-пропилмеркаптан	
1-Метил-1-пропилмеркаптан	
Метилэтилсульфид	
<i>n</i> -Бутилмеркаптан	
Диэтилсульфид	
Диметилдисульфид	
2-Метилтиофен	

Проект, первая редакция

Окончание таблицы 1

3-Метилтиофен	
Тиофен	
Тетрагидротиофен	
Метилэтилдисульфид	
2-Этилтиофен	
2,5-Диметилтиофен	
Метилизопропилдисульфид	
Диэтилдисульфид	
Метил- <i>n</i> -пропилдисульфид	
Бензотиофен	

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

- ГОСТ 12.0.004–2015 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения
- ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны
- ГОСТ 12.1.007–76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности
- ГОСТ 12.4.021–75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования
- ГОСТ 949-73 Баллоны стальные малого и среднего объема для газов на $P_r \leq 19,6$ МПа (200 кгс/см²). Технические условия
- ГОСТ 1770–74 (ИСО 1042–83, ИСО 4788–80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия
- ГОСТ 4095–75 Изооктан технический. Технические условия
- ГОСТ 4328–77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия
- ГОСТ 4330-76 Реактивы. Кадмий хлористый 2,5-водный. Технические условия
- ГОСТ 5789–78 Реактивы. Толуол. Технические условия
- ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия
- ГОСТ ISO 7886-1–2011 Шприцы инъекционные однократного применения стерильные. Часть 1. Шприцы для ручного использования
- ГОСТ 13861–89 Редукторы для газопламенной обработки. Общие технические условия
- ГОСТ 17310–2002 Газы. Пикнометрический метод определения плотности
- ГОСТ 17433–80 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности
- ГОСТ 17567–81 Хроматография газовая. Термины и определения
- ГОСТ 18954–73 Прибор и пипетки стеклянные для отбора и хранения проб газа. Технические условия
- ГОСТ 28498–90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний
- ГОСТ 25336–82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 26703–93 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 29169–91 (ИСО 648–77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227–91 (ИСО 835-1–81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные.

Часть 1. Общие требования

ГОСТ 30852.19–2012 (МЭК 60079-20:1996) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 20. Данные по горючим газам и парам, относящиеся к эксплуатации электрооборудования

ГОСТ 31369 – 2008 (ИСО 6976:1995) Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава

ГОСТ 31370–2008 (ИСО 10715:1997) Газ природный. Руководство по отбору проб

ГОСТ 31371.1–2008 (ИСО 6974-1:2000) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Руководство по проведению анализа

ГОСТ Р 8.563–2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 51673–2000 Водород газообразный чистый. Технические условия

ГОСТ Р 54973–2012 Переработка попутного нефтяного газа. Термины и определения

ГОСТ Р 50779.42–99 (ИСО 8258-91) Статистические методы. Контрольные карты Шухарта

ГОСТ Р 53228–2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р 56333 – 2015 Газы горючие природные. Стандартные условия измерения и вычисления физико-химических свойств

ГОСТ Р _____.1–201_ «Попутный нефтяной газ. Определение состава методом газовой хроматографии. Часть 1. Методика определения углеводородов C₁-C₈₊ и неорганических газов с использованием пламенно-ионизационного детектора и детектора по теплопроводности»

П р и м е ч а н и е – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования - на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины в соответствии с ГОСТ 17567, ГОСТ 31370, ГОСТ 31371.1, ГОСТ Р ИСО 5725-1, а также следующие термины с соответствующими определениями и сокращениями:

3.1 попутный нефтяной газ; ПНГ: Газообразная смесь углеводородных и неуглеводородных компонентов, добываемая совместно с нефтью через нефтяные скважины и выделяющаяся из нефти в процессе ее промышленной подготовки.

[ГОСТ Р 54973–2012, пункт 1]

3.2 состав (попутного нефтяного газа): Характеристика попутного нефтяного газа как многокомпонентной смеси, содержащей в себе различные углеводороды в газообразном состоянии, нежелательные компоненты, твердые механические и жидкие примеси.

П р и м е ч а н и я

1 Компонентный состав попутного нефтяного газа зависит от состава пластовой смеси, а также условий добычи и подготовки нефти, в связи с чем может существенно меняться.

2 К нежелательным компонентам относятся серосодержащие вещества (сероводород и меркаптаны) и примеси, снижающие потребительские свойства газа (диоксид углерода, пары ртути и т.д.).

[ГОСТ Р 54973–2012, пункт 2]

методика (метод) измерений: Совокупность конкретно описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленными показателями точности

[ГОСТ Р 8.563–2009, пункт 3.1]

показатель точности измерений: Установленная характеристика точности любого результата измерений, полученного при соблюдении требований и правил данной методики измерений.

[ГОСТ Р 8.563–2009, пункт 3.4]

3.3 стандартные условия: Температура 293,15 К (20 °С); давление 101325 Па (760 мм рт. ст.).

[ГОСТ Р 56333 – 2015, пункт 4.1]

4 Обозначения

В настоящем стандарте применены следующие обозначения:

- w_i – массовая доля компонента i , %;
- x_i – молярная доля компонента i , %;
- C_i – массовая концентрация компонента i в стандартном образце, мкг/см³;
- m – масса, мг (нг);
- V – объем, м³(см³, мм³);
- n – число результатов определений;
- M – молярная масса, г/моль;
- K – градуировочный коэффициент;
- τ – значение времени удерживания;

λ	– значение ширины пика компонента на половине высоты;
$R_{1,2}$	– разрешающая способность хроматографической колонки;
S	– площадь пика (сигнал детектора);
Δ	– показатель точности (границы абсолютной погрешности), %;
δ	– показатель точности (границы относительной погрешности), %;
σ_r	– показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), %;
σ_R	– показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), %;
r	– предел повторяемости, %;
ρ	– плотность, г/см ³ (кг/м ³);
j	– показатель степени;
i	– нижний индекс для серосодержащего компонента i пробы ПНГ, стандартного образца или градуировочной смеси;
min	– верхний индекс для минимального значения;
max	– верхний индекс для максимального значения;
cp	– среднеарифметическое значение.

5 Метод измерения

Массовую долю сероводорода (до 0,1 %) и других легко- и среднелетучих серосодержащих соединений (ССС) в ПНГ определяют методом газовой хроматографии в режиме программирования температуры термостата колонок. После разделения определяемых компонентов на капиллярной колонке их регистрируют с помощью сероселективного пламенно-фотометрического детектора (ПФД) при условиях, соответствующих ИСО 19739:2004 [1], полученные результаты измерений массовой доли компонентов переводят в молярные доли и объединяют с результатами, полученными в соответствии с ГОСТ Р .1–201_. Для вычисления концентрации индивидуальных ССС используют метод абсолютной градуировки по стандартным образцам состава газовых смесей или по градуировочным растворам.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 К работе с ПНГ приступают после прохождения противопожарного инструктажа, обучения правилам безопасности и проверки знаний в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

6.2 Все производственные помещения, в которых проводятся работы с ПНГ, должны быть обеспечены вентиляцией, соответствующей требованиям ГОСТ 12.4.021.

6.3 При работе с ПНГ должны соблюдаться требования Федеральных норм и правил в области промышленной безопасности [2], [3] и требования технического регламента Таможенного союза [4].

6.4 Пары углеводородов, входящих в состав ПНГ, образуют с воздухом горючие взрывоопасные смеси. Классы взрывоопасных зон должны определяться по ГОСТ 30852.19.

6.5 По токсикологической характеристике согласно ГОСТ 12.1.007 углеводороды, входящие в состав ПНГ, относят к веществам класса опасности 4, серосодержащие компоненты – к веществам классов опасности 2 и 3.

Предельно-допустимые концентрации паров углеводородов в воздухе рабочей зоны установлены в ГОСТ 12.1.005 и гигиенических нормативах [5].

6.6 При выполнении измерений на хроматографах следует соблюдать требования электробезопасности по ГОСТ 12.1.030 и ГОСТ 12.2.091. К работе на хроматографе приступают после ознакомления с мерами безопасности, изложенными в соответствующих разделах руководства по эксплуатации применяемого хроматографа.

6.7 Общие правила по обеспечению взрыво- и пожаробезопасности, меры предупреждения и средства защиты работающих от воздействия ПНГ, требования к личной гигиене, оборудованию и помещениям регламентируются системой стандартов безопасности труда, утвержденных в организации в установленном порядке.

7 Требования к квалификации персонала

7.1 К выполнению измерений и обработке результатов допускают лиц, имеющих высшее техническое или средне-специальное образование, опыт работы с газом, находящимся в баллонах под давлением, прошедших инструктаж и проверку знаний по охране труда, инструктаж по безопасности и проверку знаний производственных инструкций по профессии, владеющих техникой газохроматографического анализа и процедурами обработки результатов, изучивших руководство по эксплуатации применяемого оборудования и настоящий стандарт.

7.2 Ремонт и наладку средств измерений осуществляют специалисты, имеющие квалификацию в соответствии с требованиями эксплуатационной документации на оборудование.

8 Отбор проб

8.1 Отбор проб ПНГ с избыточным давлением выше 0,2 МПа проводят в металлические пробоотборники в соответствии с ГОСТ 31370 –2008 (приложение К). Внутренняя поверхность пробоотборников, используемых для отбора серосодержащих проб, должна быть выполнена из инертного по отношению к ним материала.

Отбор проб ПНГ с избыточным давлением не выше 0,2 МПа проводят в сухие газовые пипетки по ГОСТ 18954 в соответствии ГОСТ 31370–2008 (приложение С) или в пакеты для отбора проб газа, изготовленные из полимерного материала (тефлона, тедлара).

8.2 Отбор проб в пакеты из полимерного материала

8.2.1 Для очистки пакета от следов предыдущей пробы его вакуумируют. Для этого пакет подсоединяют к вакуумному насосу, открывают вентиль на пакете и включают насос. Если в пакете находилась проба, содержащая ССС, трубку на выходе из вакуумного насоса опускают в сосуд с щелочным раствором хлористого кадмия. По завершении процесса вакуумирования выключают насос, закрывают вентиль на пакете и отсоединяют пакет от насоса.

8.2.2 Перед отбором проб на выходе пробоотборной линии устанавливают вентиль тонкой регулировки. Затем открывают вентиль на выходе пробоотборной линии и вентиль тонкой регулировки и продувают пробоотборную линию отбираемым продуктом в течение 1 – 2 мин до полного удаления возможных загрязнений, затем оба вентиля закрывают.

8.2.3 Герметично присоединяют пакет к пробоотборной линии через вентиль тонкой регулировки.

8.2.4 Открывают вентиль на пакете, затем открывают вентиль на пробоотборной линии и постепенно открывают вентиль тонкой регулировки, с помощью которого регулируют скорость потока пробы. После заполнения пакета пробой закрывают вентиль тонкой регулировки, вентиль на пакете, отсоединяют пакет и закрывают вентиль на пробоотборной линии.

8.2.5 Прикрепляют к пакету этикетку с указанием наименования пробы и номера пакета, даты отбора пробы, места отбора, условий отбора (значений температуры и давления), фамилии оператора, отбировавшего пробы.

8.3 Анализ проб следует проводить не позднее чем через 24 ч после их отбора.

9 Общие условия выполнения измерений

9.1 Условия выполнения хроматографических измерений – по ГОСТ 26703.

9.2 Монтаж электрических и газовых линий и подготовку аппаратуры к измерениям осуществляют согласно требованиям предприятия–изготовителя.

9.3 Все газовые линии, а также все части основного и вспомогательного оборудования, контактирующие с ПНГ и градуировочной смесью, должны быть изготовлены из материалов, инертных по отношению к компонентам пробы и не приводящих к изменению ее состава.

9.4 Основные и вспомогательные средства измерений применяют в соответствии с требованиями руководства по эксплуатации и безопасности их применения.

9.5 При настройке хроматографа для обеспечения надежности результатов определения массовой доли индивидуально определяемых компонентов проверяют разрешающую способность колонки R по формуле

$$R_{1,2} = \frac{2 \cdot (\tau_2 - \tau_1)}{1,699 \cdot (\lambda_2 - \lambda_1)}, \quad (1)$$

где τ_1 и τ_2 – значения времени удерживания для компонентов 1 и 2 соответственно, с;

λ_1 и λ_2 – значения ширины пиков компонентов 1 и 2 на половине высоты, с.

Соблюдение установленного норматива контролируют в соответствии с планом внутрилабораторного контроля, при проведении градуировки хроматографа, при проверке стабильности градуировочных коэффициентов и после регенерации хроматографической колонки.

В случае снижения полученного норматива на приемлемое разрешение от установленного более чем на 30 % проводят регенерацию (или замену) хроматографической колонки.

П р и м е ч а н и я

1 При необходимости (например, при замене хроматографической колонки, изменении условий хроматографического разделения и др.) норматив на приемлемое разрешение может быть скорректирован. Новое значение норматива фиксируется протоколом внутрилабораторного контроля.

2 Общим требованием при установлении норматива на приемлемое разрешение двух соседних пиков принимается разрешение, при котором высота точки пересечения двух пиков не превышает 1/3 высоты меньшего из них.

В качестве парных компонентов следует использовать: изопропилмеркаптан – *n*-пропилмеркаптан, 2-метилтиофен – 3-метилтиофен.

10 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

10.1 Основные средства измерений и материалы

10.1.1 Газовый хроматограф, оснащенный:

а) блоком электронного управления хроматографом и программным обеспечением для сбора, обработки и хранения хроматографической информации;

б) пламенно-фотометрическим детектором, предел детектирования ПФД по сере не более $1 \cdot 10^{-12}$ г/с;

Пр и м е ч а н и е – Допускается использовать детекторы другого типа, например, хемилюминесцентный или атомно-эмиссионный детектор, характеристики которых не хуже указанных для ПФД.

в) термостатом, обеспечивающим программируемое регулирование скорости подъема температуры и поддержание заданной температуры с погрешностью не более 0,1 °С во всем интервале рабочих температур;

г) испарителем или дозирующим устройством, обеспечивающим ввод пробы газа в автоматическом или ручном режиме;

д) капиллярной хроматографической колонкой GS-GasPro из кварцевого стекла длиной 30, внутренним диаметром 0,32 мм, капиллярной хроматографической колонкой с метилсиликоновой неподвижной фазой (например, Optima-5, DB-1), длиной от 30 до 60 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщиной пленки неподвижной фазы 4 – 5 мкм.

Пр и м е ч а н и е – Можно использовать любую колонку, обеспечивающую достаточное разрешение пиков определяемых компонентов, а также характеризующуюся незначительным уносом неподвижной жидкой фазы из колонки при температуре проведения анализа.

10.1.2 Стандартные образцы состава газовых смесей – серосодержащие соединения, например, ГСО 9554-2010 или ГСО 10538-2014 (СС-ММ-2).

Перечень серосодержащих компонентов в градуировочной смеси должен соответствовать перечню серосодержащих соединений в анализируемой пробе ПНГ.

Пр и м е ч а н и е – Следующие соединения не рекомендуется включать в состав стандартных образцов газовых смесей вследствие возможного их разложения: сероуглерод, диметилдисульфид и другие алкилдисульфиды.

10.1.3 Весы лабораторные по ГОСТ Р 53228 высокого класса точности с наибольшим пределом взвешивания 0,2 кг.

10.1.4 Газонепроницаемый шприц фирмы Hamilton, Agilent или аналогичного типа из стекла и политетрафторэтилена вместимостью 250 мм³ с ценой деления 5 мм³, вместимостью 500 и 1000 мм³ с ценой деления 10 мм³.

10.1.5 Микрошприц фирмы Hamilton, SGE или аналогичного типа вместимостью 1 или 10 мм³ с ценой деления 0,01 мм³.

10.1.6 Шприц медицинский по ГОСТ ISO 7886-1.

10.1.7 Пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10 см³ по ГОСТ 29227 или ГОСТ 29169.

10.1.8 Колбы мерные вместимостью 50, 100 см³ по ГОСТ 1770.

10.2 Вспомогательные устройства и реактивы

10.2.1 Пробоотборники переносные в соответствии с ГОСТ 31370–2008 (приложение К).

10.2.2 Пакеты для отбора проб газа, изготовленные из полимерного материала (тефлона, тедлара), объемом от 1 до 10 л.

10.2.3 Газовые пипетки по ГОСТ 18954.

10.2.4 Вентиль тонкой регулировки расхода газа, например, натекагель Н-12 по техническим условиям*.

10.2.5 Манометр образцовый класса 0,4, например, типа МО-160-0,6 МПа.

10.2.6 Термометр с диапазоном измерений от 0 °С до 55 °С и ценой деления 0,1 °С по ГОСТ 28498.

10.2.7 Барометр-анероид с диапазоном измерений от 79,5 до 106,5 кПа и ценой деления 0,1 кПа, например, барометр-анероид БАММ-1 по техническим условиям**.

10.2.8 Баллон из углеродистой стали марки 150у вместимостью 40 дм³ по ГОСТ 949.

10.2.9 Редуктор баллонный типа БКО-25-2 или БКО-50-2 по ГОСТ 13861.

10.2.10 Расходомер (мыльно-пенный с вместимостью бюретки от 15 до 50 см³), или ротаметр, или электронный регулятор расхода газа с погрешностью измерения не более 1 %.

10.2.11 Вакуумный насос номинальной производительностью от 1,9 до 2,2 м³/ч и предельным разрежением 80 мбар.

10.2.12 Посуда лабораторная стеклянная по ГОСТ 25336.

10.2.13 Гелий очищенный газообразный марки А с содержанием гелия не менее 99,99 % по техническим условиям***.

10.2.14 Водород газообразный первого или высшего сорта по ГОСТ Р 51673.

10.2.15 Воздух сжатый класса 0 по ГОСТ 17433.

10.2.16 Диэтилсульфид с массовой долей основного вещества 98 %.

10.2.17 Диметилдисульфид с массовой долей основного вещества 97 %.

10.2.18 Диэтилдисульфид с массовой долей основного вещества 99 %.

10.2.19 Метилизопропилдисульфид с массовой долей основного вещества 95 %.

10.2.20 2-Метил-1-пропилмеркаптан с массовой долей основного вещества 95 %.

10.2.21 2-Этилтиофен, 3-метилтиофен с массовой долей основного вещества 98 %.

10.2.22 Тетрагидротиофен с массовой долей основного вещества 98 %.

10.2.23 Бензотиофен с массовой долей основного вещества 99 %.

10.2.24 Натрия гидроокись квалификации х. ч. или ч. д. а. по ГОСТ 4328.

10.2.25 Кадмий хлористый 2,5-водный по ГОСТ 4330.

10.2.26 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

10.2.27 Изооктан технический по ГОСТ 4095.

10.2.28 Толуол квалификации ч. д. а. по ГОСТ 5789.

10.2.29 Трубка тефлоновая длиной от 0,2 до 10,0 м, внутренним диаметром от 2 до 4 мм.

П р и м е ч а н и е – Допускается использовать другие средства измерений, вспомогательные устройства и материалы, технические характеристики которых не уступают указанным, если их применение не ухудшает метрологические характеристики метода.

*ТУ 3742-004-53373468-2006 «Натекагель Н-12. Технические условия».

**ТУ 25-11.1513-79 «Барометр-анероид метеорологический БАММ-1».

***ТУ 0271-135-31323949-05 «Гелий газообразный (сжатый)».

11 Подготовка к выполнению измерений

11.1 При подготовке к выполнению измерений проводят:

- установку хроматографической колонки (если ее монтаж не проведен предприятием-изготовителем);
- кондиционирование (регенерацию) хроматографической колонки.

11.2 Установка капиллярной хроматографической колонки

Капиллярную хроматографическую колонку устанавливают в термостат хроматографа и, не присоединяя к детектору, кондиционируют в потоке газа-носителя (гелия) с расходом от 5 до 10 см³/мин, повышая температуру со скоростью 5–10 °С/мин до 250 °С (для колонки GS-GasPro) или 320 °С (для колонок Optima-5, DB-1), и выдерживают при этих температурах в течение 6 – 8 ч. После кондиционирования колонку охлаждают до температуры окружающей среды, подсоединяют к ПФД, проверяют герметичность газовой линии хроматографа и записывают нулевую линию в рабочем режиме (см. таблицу 2). При стабильной нулевой линии определяют разрешающую способность колонки по 9.5.

Т а б л и ц а 2 – Условия градуировки прибора и проведения хроматографического анализа

Параметр	Значение	
	Капиллярная колонка	GS-GasPro
Тип колонки	PLOT	WCOT
Длина колонки, м	30	30-60
Внутренний диаметр колонки, мм	0,32	0,32
Толщина неподвижной жидкой фазы, мкм	–	4–5
Детектор	ПФД	
Газ-носитель	Гелий	
Начальная температура термостата, °С (время выдерживания, мин)	60 (2)	30 (1,5)
Скорость нагрева термостата, °С/мин	15–20	15
Конечная температура термостата, °С (время выдерживания, мин)	240 (10)	250 (10)
Температура испарителя, °С	150	150
Температура детектора, °С	250	250
Расход газа-носителя, см ³ /мин	2–5	
Расход водорода, см ³ /мин	120	
Расход воздуха, см ³ /мин	50	
Объем пробы или стандартного образца состава газовых смесей, см ³	0,025–0,7	
Объем градуировочного раствора, мм ³	0,5–1,0	
Примечание – Разрешение пика серооксида углерода от пика сероводорода при содержании последнего в пробе более 0,5 % мол. на колонках Optima-5, DB-1 может быть недостаточным для его надежного определения.		

Колонки готовы к работе, если они обеспечивают разрешение пиков изопропилмеркаптана и *n*-пропилмеркаптана или пиков 2-метилтиофена и 3-метилтиофена $R_{1,2}$ (например, по хроматограмме стандартного образца 10.1.2) не менее 1,0.

11.3 Регенерация хроматографической колонки

Регенерацию колонки проводят:

- при превышении значения уровня шумов нулевой линии, приведенного в методике поверки или в руководстве по эксплуатации хроматографа;
- при разрешающей способности хроматографической колонки менее 1,0 по 11.2.

Хроматографическую колонку регенерируют по 11.2.

11.4 Подключение хроматографа к электрической сети, проверку на герметичность и вывод на режим выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации хроматографа.

12 Градуировка хроматографа

12.1 Градуировку хроматографа проводят с использованием стандартных образцов состава газовых смесей или градуировочных растворов, содержащих определяемые ССС.

12.2 Зависимость площади пика S серосодержащего соединения от его массовой концентрации (при внесении в хроматограф одинаковых объемов различных стандартных образцов) для ПФД является нелинейной и выражается формулой [1]

$$S = kC^n \quad (2)$$

где S – значения площади пика i -го компонента в стандартном образце, единицы счета;

C_i – массовая концентрация определяемого серосодержащего соединения в стандартном образце, мг/м³;

k – константа;

n – показатель степени, близкий или равный двум.

При использовании для градуировки хроматографа различных объемов одного стандартного образца формула (2) преобразуется в формулу (3):

$$S = km^n \quad (3)$$

где S – значения площади пика i -го компонента в стандартном образце, единицы счета;

m – масса серосодержащего соединения, нг;

k – константа;

n – показатель степени, близкий или равный двум.

При этом массу введенного в хроматограф ССС m_i , нг, вычисляют по формуле

$$m_i = C_i \cdot V \cdot 10^6, \quad (4)$$

где C_i – массовая концентрация определяемого серосодержащего соединения в стандартном образце, мг/м³;

V – введенный в хроматограф объем стандартного образца, м³;

10^6 – коэффициент пересчета миллиграммов в нанogramмы.

Формула (3) является более универсальной по отношению к формуле (2), так как она может быть использована для различных конфигураций хроматографа (введение в хроматограф как одинаковых, так и разных объемов стандартных образцов и анализируемых проб). Логарифмирование уравнения (3) приводит к линеаризации степенной зависимости

$$\lg S = \lg k + n \cdot \lg m \quad (5)$$

12.3 Градуировку хроматографа проводят при условиях, приведенных в таблице 2. Строят градуировочный график в координатах «логарифм площади пика ССС – логарифм массы ССС». Гра-

дуировочный график должен содержать не менее пяти экспериментально полученных точек для разных масс ССС.

Массу ССС варьируют путем использования разных стандартных образцов (если ввод пробы в хроматограф осуществляется с использованием дозирующего устройства фиксированного объема) или введением в хроматограф разных объемов одного стандартного образца (если пробу вводят в испаритель хроматографа с помощью микрошприца).

Для охвата всего диапазона массовых концентраций определяемых ССС (см. раздел 15) оптимальным является построение градуировочного графика линейно-кусочного типа. Каждый линейный участок градуировочного графика строят по пяти точкам; он должен охватывать 1,5–2,0 порядка массы определяемого ССС. Экстраполяция линейного участка полученной зависимости в область больших или меньших концентраций не должна превышать 10 %.

Для вычисления концентрации серосодержащего соединения, которое отсутствует в стандартном образце, используют градуировочный график для ССС, наиболее близкого к нему по составу (соотношение углерод/сера) или по положению на хроматограмме.

12.4 Градуировка хроматографа с использованием стандартных образцов состава газовых смесей

12.4.1 Градуировка хроматографа, оборудованного испарителем

Отбор аликвоты стандартного образца состава газовой смеси проводят из его потока. Для этого к баллону со стандартным образцом подсоединяют вентиль тонкой регулировки, после которого последовательно устанавливают тройник-переходник с резиновой мембраной и емкость со щелочным раствором хлористого кадмия (для химического связывания легких ССС). Все газовые подводки выполняют из фторопластовой трубки.

Перед началом градуировки открывают вентиль баллона со стандартным образцом и, приоткрыв вентиль тонкой регулировки, продувают систему отбора. При этом расход газа контролируют визуально по выходу пузырьков из фторопластовой трубки, погруженной в сосуд с поглотительным раствором. После продувания в течение 30–60 с устанавливают постоянный расход газа (два-три пузырька в секунду).

Далее через мембрану тройника-переходника газонепроницаемым шприцем отбирают от 0,025 до 0,7 см³ стандартного образца состава газовой смеси и вводят в хроматограф, повторяя ввод каждого объема образца не менее трех раз. При этом необходимо следить, чтобы детектор не был перегружен большими массами серосодержащих соединений, о чем может свидетельствовать появление на хроматограмме пиков с плоскими вершинами или инверсия пиков ССС. В этом случае объем вводимого стандартного образца следует уменьшить. Массу введенного в хроматограф серосодержащего соединения m_i , нг, вычисляют по формуле (4).

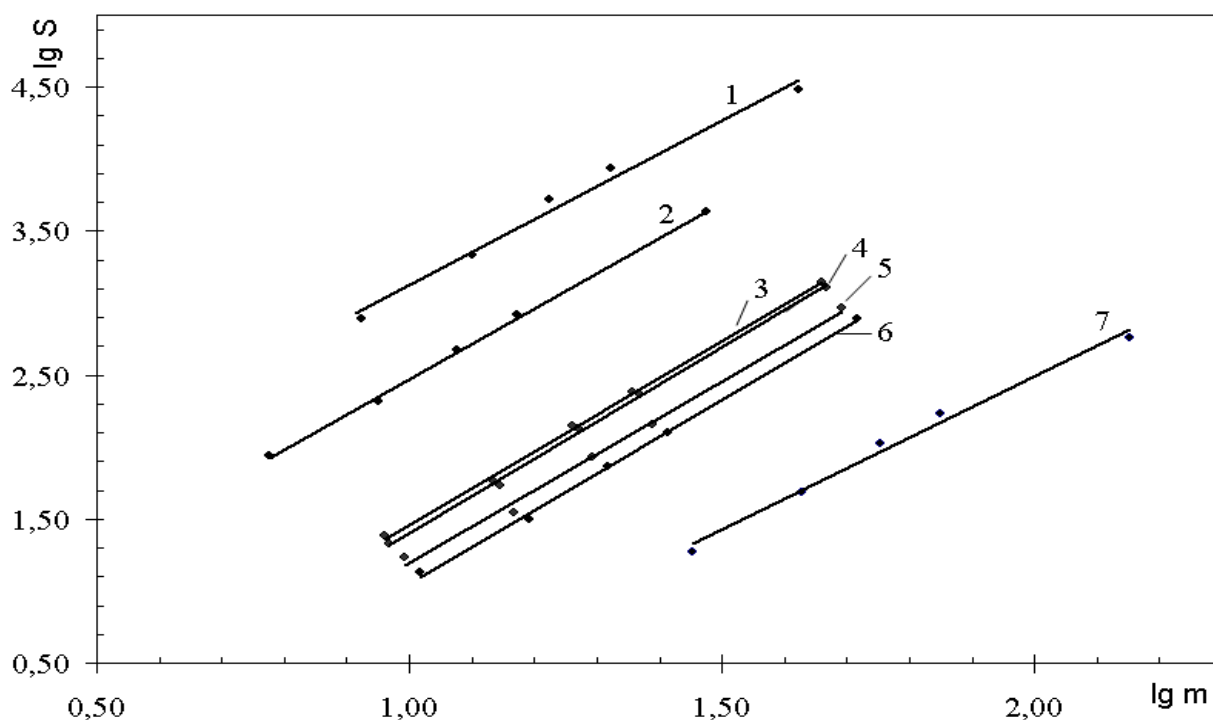
При построении градуировочного графика значение относительного среднеквадратического отклонения для площадей пиков ССС не должно превышать показатель повторяемости (см. раздел 15, таблицу 4).

После хроматографирования стандартного образца/стандартных образцов строят градуировочный график (при использовании современного аналитического оборудования эта процедура выполняется в полуавтоматическом режиме). Для этого в программе необходимо указать массу определяемого ССС во вводимом в хроматограф объеме стандартного образца для каждой точки градуировочного графика, а также форму последнего (билогарифмическая зависимость).

Градуировочные графики проверяют еженедельно путем анализа одного из стандартных образцов, использованных для построения этих графиков. Для этого проводят хроматографирование от 0,025 до 0,7 см³ стандартного образца (массы введенных в хроматограф ССС должны находиться в пределах, установленных градуировочным графиком). Далее обрабатывают полученную хроматограмму по имеющимся градуировочным графикам (при этом изменяют назначение хроматограммы с «градуировки» на «количественный анализ») и полученные значения масс ССС пересчитывают в их массовые концентрации с использованием формулы (4). Полученные значения массовой концентрации компонентов в стандартном образце не должны отличаться от паспортных данных более чем на значение норматива контроля $K = 0,5 \cdot \delta$, где δ - границы относительной погрешности, % (см. таблицу 4). Градуировочный график считают приемлемым при значении коэффициента корреляции, вычисленном программным обеспечением хроматографа, не менее 0,97.

Градуировочные графики строят заново не реже одного раза в месяц, а также при замене хроматографической колонки, детектора, изменении режима работы, изменении чувствительности определения больше, чем на 15 % и т. д.

Типовые градуировочные графики приведены на рисунке 1.



1 – серооксид углерода; 2 – сероводород; 3 – сероуглерод; 4 – метилмеркаптан; 5 – этилмеркаптан; 6 – изопропилмеркаптан; 7 – *n*-пропилмеркаптан

Рисунок 1 – Градуировочные графики для определения серосодержащих соединений, полученные с использованием стандартных образцов состава газовой смеси

12.4.2 Градуировка хроматографа, оборудованного краном-дозатором

Для ввода пробы баллон со стандартным образцом через вентиль тонкой регулировки присоединяют к крану-дозатору хроматографа, трубку на выходе из дозатора опускают в ёмкость со щелочным раствором хлористого кадмия. Расстояние от вентиля тонкой регулировки до крана-дозатора должно быть минимально возможным.

Перед началом градуировки открывают вентиль баллона со стандартным образцом и, приоткрыв вентиль тонкой регулировки, продувают петлю крана-дозатора и подводящие линии стандартным образцом газовой смеси (объем продуваемого газа должен быть не менее 20-кратного общего объема дозирующей петли крана-дозатора и подводящих трубок). После завершения продувки перекрывают поток стандартного образца, выжидают 1–2 с для выравнивания давления пробы с давлением окружающей среды и переключением дозирующего устройства вводят образец в хроматограф.

Для построения градуировочной зависимости используют 4–5 стандартных образцов различного состава, каждый стандартный образец хроматографируют не менее трех раз.

Построение и проверку градуировочных графиков проводят по 12.4.1.

12.4.2.2 Градуировка с использованием градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят разбавлением исходного раствора, содержащего смесь индивидуальных ССС с номинальной массовой концентрацией каждого компонента 1000 мкг/см³.

Для приготовления исходного раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 50 см³ смеси толуола с изооктаном (в объемном соотношении 1:10) и взвешивают. Затем в колбу шприцем или микропипеткой вносят приблизительно по 100 мг жидких или твердых ССС (от 100 до 120 мм³) по 10.2.16 – 10.2.23 и взвешивают после добавления каждого компонента с точностью до четвертого десятичного знака. Объем полученного раствора доводят до метки смесью толуола с изооктаном и тщательно перемешивают. Вычисляют точную концентрацию каждого ССС в исходном растворе.

Готовят пять градуировочных растворов. В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают объем исходного раствора ССС по таблице 3, доводят объем раствора до метки смесью толуола с изооктаном и тщательно перемешивают. Вычисляют точную концентрацию каждого ССС в градуировочных растворах.

Исходный раствор хранят в холодильнике не более 60 дней; градуировочные растворы – не более 7 дней.

Т а б л и ц а 3 – Градуировочные растворы на основе жидких ССС

Параметр	Градуировочный раствор				
	1	2	3	4	5
Объем исходного раствора, см ³	0,5	2,5	5	15	25
Номинальная массовая концентрация каждого ССС, мкг/см ³	10	50	100	300	500

Для построения градуировочных графиков микрошприцем вводят в испаритель прибора раза по 1,0 мм³ каждого градуировочного раствора и хроматографируют в условиях, приведенных в таблице 1. Каждое измерение повторяют по три раза.

Массу каждого введенного ССС m_i , нг, вычисляют по формуле

$$m_i = C_i \cdot V \quad , \quad (6)$$

где C_i – массовая концентрация определяемого серосодержащего соединения в градуировочном растворе, мкг/ см³;

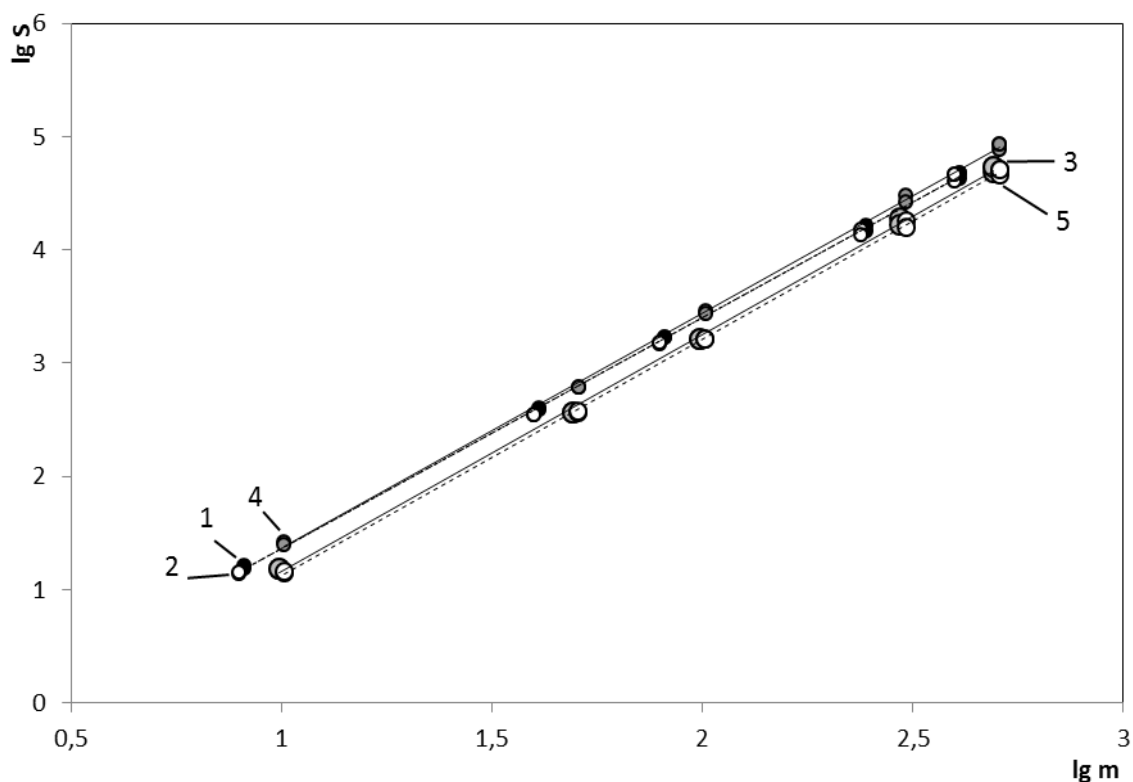
V – объем градуировочного раствора, введенного в хроматограф, мм³.

Построение и проверку градуировочных графиков проводят по 12.4.1. Типовые градуировочные зависимости приведены на рисунке 2.

13 Проведение измерений

13.1 Градуировку хроматографа и определение массовой доли ССС в пробах ПНГ проводят в режиме программирования температуры термостата колонки при условиях, указанных в таблице 1. Дозирование анализируемой пробы в лабораторный хроматограф осуществляют в ручном или автоматическом режиме.

13.2 Если хроматограф оборудован краном-дозатором, пробу ПНГ, отобранную в пробоотборник, подают на анализ в соответствии с процедурой, приведенной в 12.4.1. По аналогичной процедуре проводится также анализ проб ПНГ, отобранных в пластиковый пакет. Для этого его подключают к крану-дозатору и немного поддавливают. Допускается предварительный отбор пробы ПНГ из пакета в газовый шприц большого объема (например, 100 см³), из которого проба дозируется в хроматограф по вышеописанной процедуре.



1 – 2-метил-1-пропилмеркаптан; 2 – диэтилсульфид; 3 – 2-этилтиофен; 4 – тетрагидротиофен;
5 – диэтилдисульфид

Рисунок 2 – Градуировочные графики для определения серосодержащих соединений, полученные с использованием градуировочных растворов

Если хроматограф оборудован испарителем, после его выхода на рабочий режим газонепроницаемым шприцем отбирают определенный объем ПНГ и вводят в хроматограф, повторяя ввод каждой пробы не менее трех раз.

13.3 При высокой концентрации сероводорода в пробе ПНГ пик серооксида углерода может частично перекрываться с пиком сероводорода. В этом случае для определения серооксида углерода

следует уменьшить объем вводимой в испаритель хроматографа пробы до 25–50 мм³. При дозировании пробы краном-дозатором необходимо сконфигурировать на хроматографе два или более однотипных аналитических тракта, отличающихся объемом петли установленного дозатора.

Типовые хроматограммы определения ССС в попутном нефтяном газе приведены на рисунках 3 и 4.

14 Обработка результатов измерений

14.1 Идентификацию пиков ССС проводят по характеристикам удерживания, полученным при хроматографировании газовых стандартных образцов и градуировочных растворов, а также по типовым хроматограммам.

14.2 Массовую долю определяемого серосодержащего соединения в ПНГ w_i , %, вычисляют по формуле

$$w_i = \frac{10^{\lg m_i} \cdot 100}{10^9 \cdot V \cdot \rho}, \quad (7)$$

где $\lg m_i$ – значение, полученное по градуировочному графику (логарифм массы i -го серосодержащего соединения в объеме пробы ПНГ, введенной в хроматограф);

V – объем введенной пробы ПНГ, см³;

ρ – плотность ПНГ, г/дм³;

10^9 – коэффициент пересчета граммов в нанogramмы.

14.3 Плотность ПНГ, ρ , г/дм³, измеряют пикнометрическим методом по ГОСТ 17310 или вычисляют по его компонентному составу в соответствии с ГОСТ 31369.

14.4 Молярную долю серосодержащего соединения в ПНГ X_i , %, вычисляют по формуле

$$X_i = \frac{w_i \cdot \rho \cdot 24,04}{M_i}, \quad (8)$$

где X_i – массовая доля определяемого серосодержащего соединения в ПНГ, %;

ρ – плотность ПНГ, г/дм³;

24,04 – объем 1 моля газа при давлении 101,325 кПа и температуре 20 °С, дм³;

M_i – молярные массы индивидуальных ССС (см. таблицу А.1 (приложение А)).

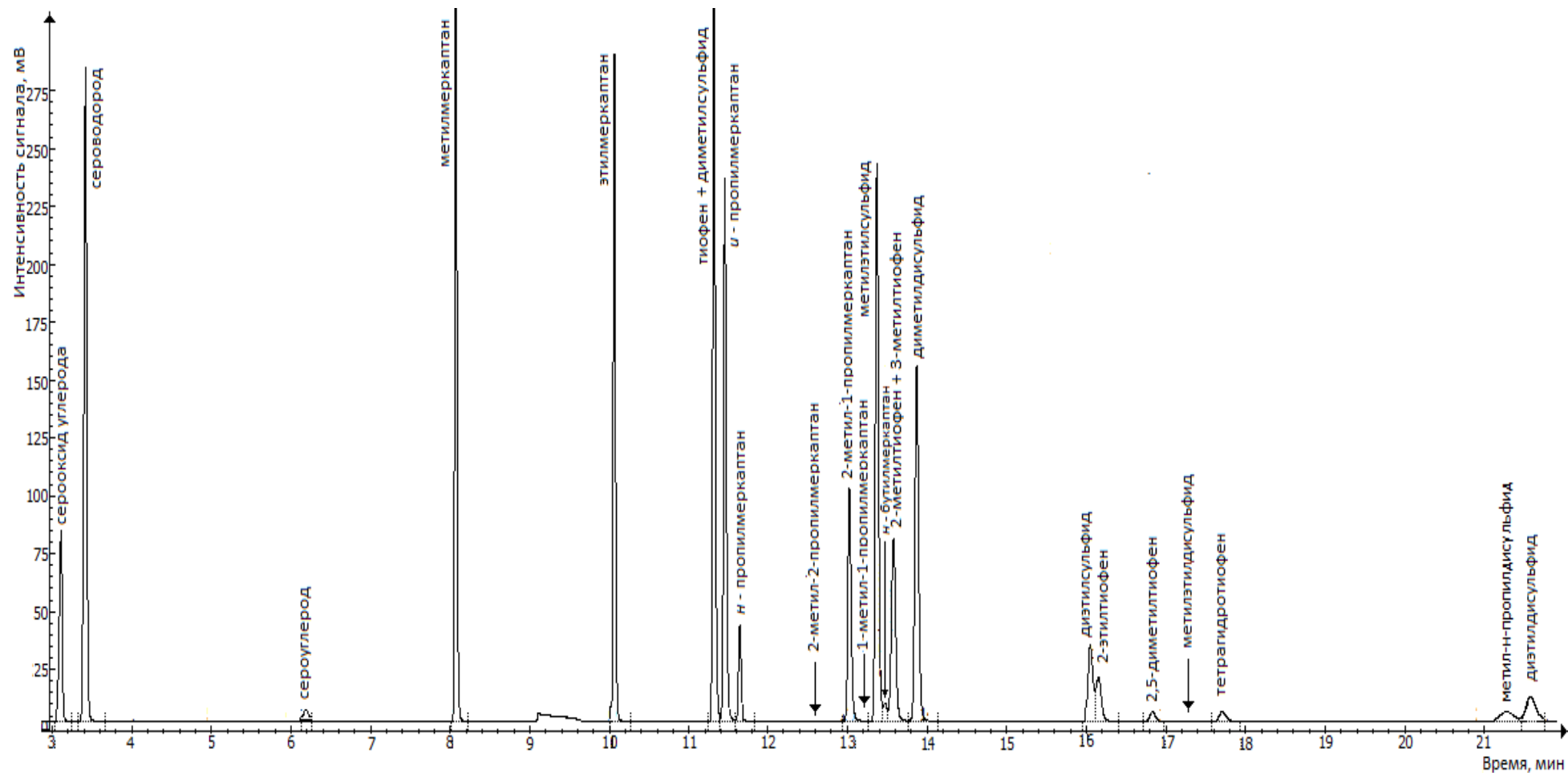


Рисунок 3 – Типовая хроматограмма серосодержащих соединений в попутном нефтяном газе с использованием капиллярной колонки GS-GasPro

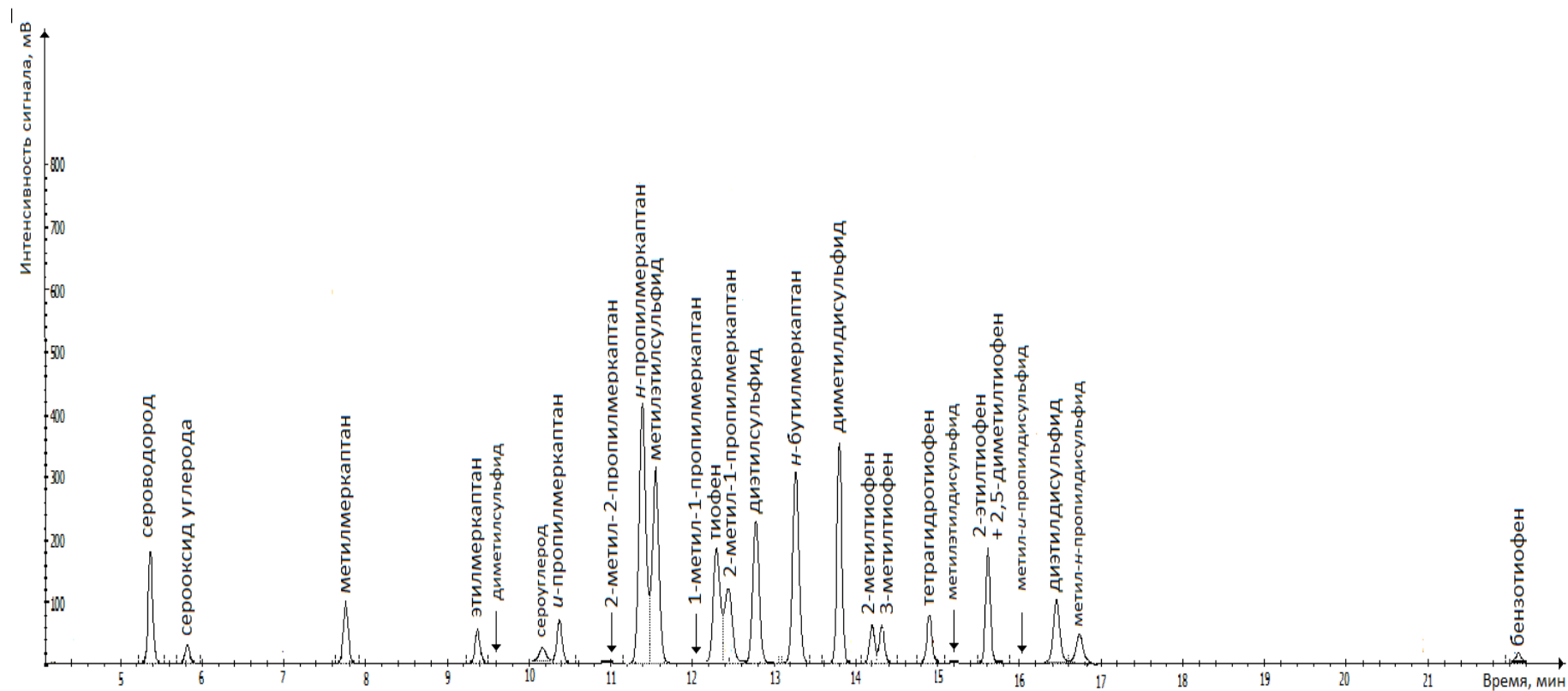


Рисунок 4 – Типовая хроматограмма серосодержащих соединений в попутном нефтяном газе с использованием капиллярной колонки Optima-5 с метилсиликоновой неподвижной фазой

15 Метрологические характеристики

15.1 За результат измерений принимают среднее арифметическое значение трех параллельных результатов определений, если выполняется условие

$$\frac{3 \cdot |w_i^{\max} - w_i^{\min}| \cdot 100}{(X_{i1} + X_{i2} + X_{i3})} \leq CR_{i,0,95}, \quad (9)$$

где w_i^{\max}, w_i^{\min} – максимальное и минимальное значения из полученных трех результатов параллельных определений массовой доли определяемого серосодержащего соединения i в ПНГ, %;

$CR_{i,0,95}$ – значение критического диапазона для уровня вероятности $P=0,95$ и n – результатов определений, вычисляемое по формуле

$$CR_{i,0,95} = f(n) \cdot \sigma_r. \quad (10)$$

Для $n=3$: $CR_{i,0,95} = 3,3 \cdot \sigma_{ri}$, где σ_{ri} – показатель повторяемости определения серосодержащего компонента i , %, приведенный в таблице 4.

Т а б л и ц а 4 – Метрологические характеристики результатов определения серосодержащих соединений в попутном нефтяном газе

Диапазон измерений массовой доли ССС в ПНГ, %	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm \delta$, % при $P=0,95$	Показатель повторяемости (относительное средне-квадратическое отклонение повторяемости) σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное средне-квадратическое отклонение воспроизводимости) σ_v , %	Предел повторяемости r , % $P=0,95, n=2$
От 0,0002 до 0,0010 включ.	32	6	12	16
Св. 0,0010 до 0,005 включ.	27	5	10	14
Св. 0,005 до 0,010 включ.	22	4	8	11
Св. 0,010 до 0,100 включ.	12	3	6	6

15.2 Если условие (9) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерения по разделу 13.

Результат анализа представляют в виде $w_i^{cp} \pm 0,01 \cdot \delta_i \cdot w_i^{cp}$ (массовая доля серосодержащего соединения i в ПНГ, %, при $P = 0,95$), где w_i^{cp} – среднее арифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми, %; $\pm \delta_i$ – границы относительной погрешности, %, по таблице 4.

15.3 При содержании массовой доли i -го серосодержащего компонента ниже нижней или выше верхней границы диапазона измерений полученный результат представляют в виде: «Массовая доля компонента менее (более) _____ %» (указывают границу диапазона измерений i -го серосодержащего компонента в ПНГ).

16 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

16.1 Контроль качества результатов измерений в лаборатории осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения повторяемости, контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности и показателя правильности. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта по ГОСТ Р 50779.42 или по рекомендациям [6].

16.2 Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в руководстве по качеству лаборатории. Контролируемый период рекомендуется устанавливать таким образом, чтобы количество результатов контрольных измерений находилось в интервале 20–30.

16.3 При неудовлетворительных результатах контроля, например, при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проверяют качество работы оператора.

17 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

17.1 Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

- при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;
- при проверке совместимости результатов анализа, полученных при сличительных испытаниях (при проведении аккредитации и инспекционного контроля).

При проверке приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости для повторных испытаний используют пробы, оставленные на хранение.

17.2 Приемлемость результатов анализа, полученных в двух лабораториях, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле

$$w_i^{cp1} - w_i^{cp2} \leq CR_{i0,95}, \quad (11)$$

где w_i^{cp1} , w_i^{cp2} – средние значения массовой доли серосодержащего компонента i в ПНГ, полученные в первой и второй лабораториях;

$CD_{0,95}$ – значение критической разности для массовой доли серосодержащего компонента i в ПНГ, %, вычисляемое по формуле

$$CD_{0,95} = 2,77 \cdot 0,01 \cdot w_i^{cp} \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}, \quad (12)$$

где σ_r , σ_R – показатели повторяемости и воспроизводимости, приведенные в таблице 4;

n_1, n_2 – число единичных результатов (параллельных определений) в первой и второй лабораториях;

w_i^{cp} – среднее арифметическое значение массовой доли серосодержащего компонента i в ПНГ, %, вычисляемое по формуле

$$w_i^{cp} = \frac{w_i^{cp1} + w_i^{cp2}}{2}, \quad (13)$$

где w_i^{cp1}, w_i^{cp2} – среднеарифметические значения массовой доли серосодержащего компонента i в ПНГ в первой и второй лабораториях.

Приложение А

(справочное)

Химические формулы, молярные массы и температуры кипения ряда серосодержащих соединений

Таблица А.1

Наименование компонента	Химическая формула	Молярная масса, г/моль	Температура кипения, °С
Сероводород	H ₂ S	34,08	-60,3
Серооксид углерода	COS	60,08	-50,2
Метилмеркаптан	CH ₃ SH	48,11	6
Этилмеркаптан	C ₂ H ₅ SH	62,13	35
Диметилсульфид	(CH ₃) ₂ S	62,13	37,3
Сероуглерод	CS ₂	76,14	46
Изопропилмеркаптан	<i>и</i> -C ₃ H ₇ SH	76,16	52,5
2-Метил-2-пропилмеркаптан (<i>трет</i> -бутилмеркаптан)	(CH ₃) ₃ CSH	90,19	62–65
Метилэтилсульфид	CH ₃ SC ₂ H ₅	76,16	66–67
<i>н</i> -Пропилмеркаптан	<i>н</i> -C ₃ H ₇ SH	76,16	67–68
Тиофен	C ₄ H ₄ S	84,14	84
1-Метил-1-пропилмеркаптан (<i>втор</i> -бутилмеркаптан)	C ₄ H ₉ SH	90,19	84,6–85,2
2-Метил-1-пропилмеркаптан (<i>и</i> -бутилмеркаптан)	C ₄ H ₉ SH	90,19	87–89
Диэтилсульфид	(C ₂ H ₅) ₂ S	90,19	90–92
<i>н</i> -Бутилмеркаптан	C ₄ H ₉ SH	90,19	98
Диметилдисульфид	(CH ₃) ₂ S ₂	94,20	109,7
2-Метилтиофен	C ₄ H ₃ SCH ₃	98,17	112,6
3-Метилтиофен	C ₄ H ₃ SCH ₃	98,17	115,4
Тетрагидротиофен	C ₄ H ₈ S	88,17	119
Метилэтилдисульфид	CH ₃ S ₂ C ₂ H ₅	108,23	131,6
2-Этилтиофен	C ₆ H ₈ S	112,19	135,6
2,5-Диметилтиофен	(CH ₃) ₂ C ₄ H ₂ S	112,19	137,5
Диэтилдисульфид	(C ₂ H ₅) ₂ S ₂	122,25	151,4
Бензотиофен	C ₈ H ₆ S	134,19	221–222

Библиография

- [1] Стандарт Международной организации по стандартизации ИСО 19739:2004 (ISO 19739:2004)* Газ природный. Определение содержания соединений серы с использованием газовой хроматографии (Natural gas – Determination of sulfur compounds using gas chromatography)
- [2] Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила безопасности в нефтяной и газовой промышленности» (утверждены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 12 марта 2013 г. № 101).
- [3] Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением» (утверждены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 25 марта 2014 г. № 116)
- [4] Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 032/2013 О безопасности оборудования, работающего под избыточным давлением
- [5] Гигиенические нормативы Российской Федерации ГН 2.2.5.1313-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны
- [6] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

ОКС 75.060

Ключевые слова: попутный нефтяной газ, определение серосодержащих соединений, метод газовой хроматографии
